

Abstract attached

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 30 18 765 A 1

⑬ Int. Cl. 3:
C 09 D 5/40

⑭ Aktenzeichen: P 30 18 765.6
⑮ Anmeldetag: 16. 5. 80
⑯ Offenlegungstag: 28. 11. 81

⑰ Anmelder:
Pulver-Lack Weigel KG, 7521 Forst, DE

⑰ Erfinder:
Weigel, Kurt, 7521 Forst, DE

⑯ Pulverlackfilme mit aktiven Korrosionsschutz-eigenschaften

DE 30 18 765 A 1

DE 30 18 765 A 1

- 12 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Pulverförmige Beschichtungszusammensetzungen, welche mittels eines elektrostatischen Verfahrens auf elektrisch leitende Gegenstände aufgetragen werden, sind zwecks Erzielung von aktiven Korrosionsschutz-Filmeigenschaften dadurch gekennzeichnet, dass diese 60 - 90 Gew.Prozent Zinkstaub in der Beschichtungszusammensetzung einextrudiert und mindestens 2 - 25 Gew.Prozent beigemischten Zinkstaub enthalten.
2. Pulverförmige Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung auf Basis hitzhärtbarer Bindemittel beruht.
3. Pulverförmige Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzungen der Bindemittel chemisch unterschiedlicher Natur sein können.
4. Pulverförmige Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 1-3 dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung 0,1 bis 8 % Aluminiumpulver beigegeben werden kann.
5. Pulverförmige Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung ein Thermoplast beigegeben wird.

2.

Pulverlackfilme mit aktiven Korrosionsschutzeigenschaften

Pulverbeschichtungsmaterialien nach dem elektrostatischen Sprühverfahren oder im Wirbelsinterverfahren verarbeitet, werden in der Regel als Einschichtmaterial mit dekorativer Oberfläche verwendet. Der Einsatz dieser Materialien als hochwertige aktive Korrosionsschutzgrundierung scheiterte bisher daran, daß - da bedingt durch den bisherigen Herstellungsprozeß und der Zusammensetzung des Pulverbeschichtungsmaterials - es zu keiner aktiven korrosionsschutzhindern Wirkung kommen konnte.

Bekanntlich hat jeder Korrosionsvorgang nahezu mehrere Ursachen. Eine von ihnen ist der maßgebliche Umstand, die anderen wirken mit. Diese Feststellung auf den Korrosionsschutz angewandt, berechtigt zu der Frage: "Ist die einem Korrosionsschutzmittel nachgesagte Wirkungsweise die alleinige oder die hauptsächliche Ursache des Schutzes oder beruht sie auf dem gleichberechtigten Zusammenwirken mehrerer günstiger Eigenschaften.

Fast alle Korrosionsschäden sind elektrochemischen Ursprungs und obgleich das elektrolytische Element verschiedene Formen annehmen kann, ist doch immer ein Elektrolyt erforderlich und die Korrosion geht nur bei Zutritt von Sauerstoff weiter. Die Anoden- oder Kathodenbezirke des Elements können aus einer Reihe von Gründen entstehen z.B. werden Mahlschuppen im Kontakt mit Stahl bei Gegenwart eines Elektrolyten ein Element bilden. Der Stahl wird zur Anode und korrodiert fortlaufend. Die physikalisch unterschiedlichen Zonen in einem gehärteten Stahlstück werden auch verschiedene Potentiale zueinander haben und die verschiedene Aeration, die in einem Riss auftritt, ist die Ursache für die Risskorrosion. Elektrolyten können auf Metallocberflächen als Folge schlechter Vorbehandlung zurückbleiben beispielsweise als trockene Salze nach der Behandlung mit einem alkalischen Reiniger oder als Rückstände von einer Säurebeize oder von Handschweiß. Solange sie völlig trocken sind, werden keine Schwierigkeiten auftreten. Da aber Beschichtungsmaterialien mehr oder weniger durchlässig für Wasserdampf und Sauerstoff sind, wird es nicht lange dauern, bis diese trockenen Salze feucht werden und sich ein Elektrolyt bildet. Damit ist dann der elektrische Kreislauf geschlossen. Es entstehen Ströme und die Korrosion beginnt.

Die Lebensdauer eines Schutzfilmes ist weitgehendst vom Zustand des Metalluntergrundes bei Ausführung des Beschichtungsauftrags abhängig. Ein antikorrosiver Schutzfilm kann nur dann wirksam sein, wenn er in innigem Kontakt mit dem Grundmetall steht. Rost und Walzzunder müssen zuvor restlos entfernt werden, da insbesondere Zunder einen vom Grundmetall verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten besitzt und kathodische Korrosion verursachen kann.

Organische Überzüge verhindern die Metallkorrosion vor allem durch ihren hohen elektrischen Widerstand und nicht so sehr durch ihre Undurchlässigkeit für Sauerstoff und Feuchtigkeit. Der elektrische Widerstand wird stark herabgesetzt, wenn die Kontinuität des Schutzfilms unterbrochen wird. Der freiliegende Teil der Metallocberfläche wird anodisch, während der noch bedeckte als Kathode wirkt. An den kleinen anodischen Bereichen treten große Stromdichten auf, die zu starken lokalen Auffressungen führen. Um beschichtete Metalle beim Auftreten von Spalten im Beschichtungsfilm kathodisch zu schützen, sind erhebliche Kathodenströme aufrechtzuerhalten, die zu weiterer Zerstörung des Beschichtungsfilm führen können. Beschichtungsfilme, die zugleich mit kathodischen Schutzmaßnahmen angewandt werden, müssen spezielle Zusammensetzungen aufweisen, die ein Abblättern weitgehend ausschließen. An den Stellen, an denen H^+ -Ionen entladen werden, treten in Metallnähe hohe Alkali-Konzentrationen wie z.B. $p_{H^+}^{10}$ oder 11 auf. Diese reichen aus, um die Bindung zwischen Farbfilm und Metall zu lösen und die Voraussetzung für die Bildung einer Blase zu schaffen. Alkalibeständige Trägersubstanzen, wie bestimmte Pulverharztypen, zeigen relativ gute Resistenzeigenschaften.

Auch die wasserbeständigsten Beschichtungsfilme sind durchlässig genug, um eine Ionendiffusion zuzulassen. Häufig ist die Haftfestigkeit der Filme umso geringer, je wasserbeständiger sie sind. Aber nicht nur die Filmeigenschaften beeinflussen das Verhalten beschichteter Metalle in kathodischen Schutzsystemen auch die Umgebung spielt eine Rolle. Strömende Flüssigkeiten erfordern höhere Stromdichten als stehende, frische Metalloberflächen geringere als bereits angegriffene. Bei nichtleitenden Filmen ist die Beschichtung nicht ein Teil des elektrochemischen Schutzsystems sondern wirkt mit dem angreifenden Mittel zusammen und die Korrosion tritt an der Fläche zwischen Metall und Film ein. Die Angriffsfläche lässt sich an die Film-Aussenfläche verlegen, wenn man diese durch ein Metallpigment elektrisch leitend macht. Als besonders vorteilhaft hat sich Zink erwiesen.

Beschichtungsmittel auf Basis Zinkstaub vermögen einen metallischen Untergrund von höherem elektrischen Potential dadurch zu schützen, dass das edlere Metall positiv aufgeladen wird, während das unedlere anodisch in Lösung geht. Es wird dabei unterstellt, dass zwischen Metallen, die in der elektrischen Spannungsreihe genügend weit voneinander entfernt sind, bei leitender Verbindung ein Potentialstrom fließt, der einerseits Zinkanionen in Lösung schickt andererseits den Metalluntergrund meistens aus Eisen oder Stahl durch positive Aufladung kathodisch schützt. J.D.'ANS und H.J.SCHUSTER konnten durch Leitfähigkeitsmessungen an Zinkstaubfilmen von 50 - 80 micron nachweisen, dass bei einem Gehalt von 90-92 Gewichtsprozent an metallischem Zink in der trockenen Schicht ein spezifischer Widerstand von etwa 3×10^3 Ohm vorliegt, der mit zunehmender Dicke der Schicht ansteigt, woraus abgeleitet wird, dass infolge der Ausbildung von Bindemittelumhüllungen durch die Benutzung des Zinkstaubs das Auftreten von Elektronen weitgehend eingeschränkt ist. Potentialmessungen zeigten, dass eine Potentialdifferenz von etwa 20 mV vorlag, wodurch bewiesen ist, dass ein Potentialstrom infolge ausreichender Leitfähigkeit fließen kann, der aber wegen der Minderung der Leitfähigkeit durch die beim Betrieb des Elements anfallenden basischen Zinkverbindungen nur kurze Zeit anhält. P.COLOMB machte dagegen geltend, dass bei der theoretisch dichtesten exagonalen Packung von kugeligen Teilchen eines sehr feinen Zinkpulvers mit einem Teilchen-durchmesser von durchschnittlich 2,5 micron geometrisch durch Kontakt einer Kugel mit jeweiligen Nachbarkugeln eine mathematisch maximale Raumausfüllung von 75 % erreicht werden könnte. Ergebnisse der praktischen Prüfungen ergaben, dass ein Anteil von 95 Gew. Prozent Zinkstaub in der trockenen Schicht einem Volumenanteil von 63,4 % entspricht, wobei die Dicke der Bindemittelhülle zwischen 0,01 bis 0,1 micron liegt. Die Möglichkeit des Auftretens von Potentialströmen wird je nach der Isolationsfähigkeit des verwendeten Bindemittels gegeben oder nicht gegeben sein. Aufgrund der mathematisch-geometrischen Berechnungen von P. COLOMB müsst ein direkter metallischer Kontakt auch im günstigsten Falle ausgeschlossen werden. Anhand von Untersuchungen stellte EBERIUS fest, dass eine metallische Leitfähigkeit innerhalb trockener Filme solcher Art nicht vorhanden wäre, da er durch die isolierende Wirkung der Bindemittel-Umhüllungen unterbunden sei. Es muß festgestellt werden, dass eine direkte metallische Leitung zwischen und unter den Zinkstaubfilmen nicht besteht und auch nicht angenommen werden kann. Vielmehr hängt die Möglichkeit des Korrosionsschutzes durch das Auftreten von Potentialströmen primär von der Isolationswirkung des Bindemittels und von der Dicke der trockenen Beschichtungsschicht ab. Dennoch müssen sich bei gleicher Beanspruchung experimentelle Unterschiede im Verhalten von Beschichtungsfilmen feststellen lassen, welche sich im Bindemittel und in der Trockenschichtdicke unterscheiden. Ferner ist von Bedeutung für die Praxis, dass infolge der Uneinheitlichkeit der Untergründe und der sich daraus ergebenden Ausbildung anodischer und kathodischer Bereiche eine Potentialumkehr nicht auszuschließen ist, insbesondere beim Schutz industrieller Objekte gegen

- 3-4.

Korrosion durch Wasser oder wässrige Lösungen mit Temperaturen über 60°C. Das Eisenpotential bleibt bei dieser Temperatur unverändert, während das Zinkpotential wegen der Umwandlung seiner Hydroxidverbindungen zu Oxyden stark ansteigt.

Zur Wirkungsweise der Zinkstaubbeschichtungsmaterialien liegen eine Vielzahl grundlegender Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Korrosionsschutzwirkung von Zinkstaubfilmen vor. Die Zahl der Theorien darüber ist groß. OESTERLE hat eine bemerkenswerte klare und eindeutige Übersicht erarbeitet. Es laufen verschiedene Reaktionen zum Teil neben-zum Teil nacheinander ab und zwar im Bereich des Zinkkernes im Bereich der dem Zinkstaub-Bindemittelschicht benetzenden bzw. durchdringenden Lösungen und an der zu schützenden Oberfläche des Grundmetalls. Hinzu kommt der unterschiedliche Einfluß der verschiedenen Komponenten des Schutzfilms.

Primär wirken elektrochemische Prozesse; mit fortschreitender Korrosionsbelastung übernehmen dann die sich bildenden Deckschichten den Schutz des Untergusses. Anfänglich hob man besonders die kathodische Schutzwirkung hervor. Danach geht der Zinkstaub als das elektronegative Element in dem sich aus Grundmetall, Elektrolyt und Zinkstaub-Bindemittelmaterial bildenden Element als Opferanode in Lösung.

Im Falle frisch verletzter Filme, wenn also das Zinkkorn freigelegt wird, treten diese Reaktionen auch ein, die erwiesene Schutzwirkung unverletzbar auch sehr dünner Filme ist damit jedoch nicht zu erklären.

Da diese Filme nicht porenfrei sind, bestenfalls sind sie porenarm, bilden sich unter dem Einfluß der als Elektrolyt wirkenden Lösung z.B. Regen, Seeluft, Wasser usw. Korrosionsschutzprodukte des Zinks. unlösliche Zinksalze haben ein grösseres Volumen als das ursprüngliche Zinkkorn. Infolgedessen tritt eine Abdichtung des Schutzfilmes ein. Je weiter die Belastung fortschreitet, um so dichter werden die sich bildenden mineralisierten, das Grundmetall schützenden Deckschichten.

Diese theoretischen und praktischen Erfahrungen von den sog. Naßlacksystemen auf Pulverbeschichtungsmaterial zu übertragen, mußte zwangsläufig zu ganz neuen Überlegungen führen, da einmal die Lösungsmittelphase fehlt und zudem eine elektrostatische Verarbeitung erfolgt.

Im Jahre 1974 konnte erstmals berichtet werden (K. WEIGEL, Oberfläche 14 (1974, Nr. 8, 475-463), dass mit Pulverlacken unter bestimmten Bedingungen (K. WEIGEL, Fette-Selfen-Anstrichmittel 76 (1974, Nr. 10, 452 - 457), elektrostatisch Filme abgeschieden wurden, die u.U. einen mehrschichtigen klassischen Korrosionsschutz-Decklack-Anstrich entsprachen. Hierfür wurde zur Unterscheidung von "normalen" Pulverlacken der Begriff der "Air-Galvano-Pulvertechnik" geprägt. Die Vorteile und Möglichkeiten sind vielfältig (K. WEIGEL, Industrie-Lackier-Betrieb 340 (1975), Nr. 1, 20-22), das heißt, man will mit Airgalvano Pulverlacken Filme abscheiden, die einen aktiven Korrosionsschutz ergeben, die aber u. U. mit einer gleichzeitig abzuscheidenden Farbschicht verbunden ist. Eine Möglichkeit, die durch Naßlacke nicht erreichbar ist, da die nasse Phase dieses verhindert. Der Korrosionsschutz bei diesen hier beschriebenen Pulverlacken kann bis zur kathodischen Schutzwirkung gehen (K. WEIGEL, Metallocberfläche - Angewandte Elektrochemie 28 (1974) Nr 10, 383-386), aber auch andere Schutzarten mit anderen Pigmenten sind möglich (K. WEIGEL, Fachberichte für Oberflächentechnik 12 (1974) Nr.12, 248-252).

Vergleiche über das Korrosionsschutzverhalten mit Zink sind interessant, aber auch das Verhalten von Airgalvanik-Pulvern auf Zink. (K. WEIGEL, Oberfläche 14, (1974) Nr.8 457-463). Die Technologie der Zinkstaubanstriche und der Air-Galvano-Zn-Pulver ist in der Industrie der Oberflächenveredelung von Bedeutung. (K. WEIGEL, Blech (1974) Nr. 10, 393-396).

Das besondere bei den Airgalvanik Pulverlacken ist die Möglichkeit des aktiven Korrosionsschutzes durch entsprechende Pigmente und Harze sowie ein spezielles

130048/0126

- 4 - 6.

Herstellungsverfahren unter Ausnutzung der elektrostatischen Verarbeitung über verschiedene Aufladbarkeiten in einem System und elektrische Entladung vor der Schmelze durch Orientierung.

Werden nun Betrachtungen angestellt, dass z.B. für die Polarität der Aufladung die Dielektrizitätskonstante bestimmt ist, die Pulver sich verschieden schnell aufladen können u.a., so dürfen hier interessante Aspekte liegen.

Die Aufladung von extrudierten Zinkteilchen in Polyesterharzen ergab, dass sich diese Partikel wesentlich schneller aufladen lassen (ca. 5 x so schnell) als normale Harzteilchen. Dies lässt den Schluß zu, dass die Zinkstaubpartikel nicht absolut von Harz umgeben sind.

Erinnert man sich der Krafteinflüsse auf Partikeln im elektrostatischen Feld, so unterliegt es folgenden Einflußgrößen:

$$\frac{M}{2} \frac{d^2 R}{dt^2} + 6\pi\eta\alpha \frac{dR}{dt} = Q \cdot E + F_a$$

M = Masse

R = Ortsvektor

η = dynamische Zähligkeit der Luft

α = Teilchendurchmesser

Q = Ladung des Teilchens

E = Elektrische Feldstärke

F_a = die äusseren Kräfte

Der erste Ausdruck der Gleichung stellt die Beschleunigungskraft dar. Der zweite Ausdruck ist der Widerstand, hervorgerufen durch die Luftzähligkeit. Auf der rechten Seite der Gleichung bedeutet die erste Größe die Kraft im elektrostatischen Feld. Hier interessiert vor allem die Größe der Aufladung der Partikel.

F_a stellt die äusseren Kräfte dar. Hier ist vor allem bei der Pulverbeschichtung mit den hier behandelten Systemen die kinetische Energie zu betrachten.

Für die kinetische Energie gilt: $KE = \frac{M v^2}{2}$.

Man sieht aber nun eindeutig, dass Partikel, die ein Metall enthalten, ein höheres spezifisches Gewicht haben und somit eine höhere kinetische Energie besitzen. Die Erhöhung der kinetischen Energie geht bei gleichbleibendem Volumen proportional mit dem spezifischen Gewicht. Die Austrittsgeschwindigkeit von Kunststoff und Metall wird als gleich angenommen.

a) Aufladung von metallischen Partikeln.

$$Q \approx 12 \pi \epsilon_0 - a^2 \cdot E_c \quad (\text{wobei } \epsilon_c \rightarrow \infty)$$

Hier wird die Entladung angegeben; das bedeutet, dass bei einer Zeitkonstante von 0,1 sec., wie es in der Praxis auftritt, die Entladung erreicht wird. Wichtig ist festzustellen, dass hier vor allem der Durchmesser und die Feldstärke bestimmt sind. Diese Aufladungswerte werden in erster Linie auf die Koronaufladung zurückgeführt.

b) Aufladung von Kunststoffpartikeln

$$Q \approx 4 \pi \epsilon_0 \frac{\epsilon_s \cdot 3}{\epsilon_s + 2} a^2 \cdot E_c$$

130048/0126

~~- 5 - 6.~~

$Q =$ wird nach ca. 10 erreicht.

$10\tau = 0,11$ Sekunden.

Diese Gleichung kann durch Einsetzen von E_s sehr leicht vereinfacht werden. Unter der Annahme $E_s = 2$ ergibt sich folgende Gleichung.

$$Q = 6 \pi - a^2 \cdot E_c$$

Prinzipiell erkennt man, dass die elektrische Ladung, die ein Kunststoffpartikel erreichen kann, nur etwa halb so groß ist wie die des metallischen Partikels.

Man kann somit auch von der Theorie her beweisen, dass die Aufladung der Kunststoffpartikel wesentlich schlechter sein wird und somit auch die Kraftwirkung im elektrostatischen Feld geringer ist als jener von Metallpartikeln.

Bei diesen Überlegungen wurde nicht miteingeschlossen, das Verhalten verschieden stark aufgeladener Mischpulver auf den geerdeten Gegenstand bei der plötzlichen Entladung in dem Moment, wo durch Wärmeeinwirkung die Pulverteilchen schmelzen. Ferner wurde nicht berücksichtigt, wie sich die verschiedenen stark aufgeladenen Pulverteilchen auf dem Flugweg bei Berührung verhalten.

Nach der DOS 2 302 941 wurde ein Verfahren entwickelt, nach dem pulverbeschichtete Gegenstände hergestellt werden können, deren Pulverlacke aus einer Mischung von vernetzbaren Polymeren und Thermoplasten bestehen. Man erhält so nach dem Erhitzen über den Schmelzbereich Beschichtungen, die aus 2 übereinanderliegenden koherenten Phasen bestehen, wobei das vernetzbare Polymer auf dem Untergrund sehr fest haftet, während der darüberliegende Thermo- plast eine gute Wetterbeständigkeit gewährleistet. Als Voraussetzung wird hierfür angegeben, dass nur solche Pulvermischungen gewählt werden, die sich bei der Verfilmung genügend schnell und vollständig entmischen. Die Schmelzbereiche beider Komponenten dürfen für eine möglichst störungsfreie Filmbildung nicht zu stark differieren und die Schmelzviskositäten müssen möglichst niedrig liegen.

In der DOS 2 200 747 wird nun ein Verfahren zum Auftragen einer korrosionsbeständigen Beschichtung beschrieben, welche aus einer Anzahl aufeinanderliegender Schichten besteht. Diese Mehrfachbeschichtung wird durch Auftragen in elektrostatischer Weise eines Gemisches von mindestens 2 verschiedenen Pulvern erhalten u.a. eines Gemisches bestehend aus mindestens 1 filmbildenden nicht leitenden organischen und/oder anorganischen Polymer und mindestens einem leitenden Metall, wobei die spezifische Dichte des Metalls mindestens 3 mal und vorzugsweise 4 mal so groß ist wie die des Polymers. Von den leitenden Metallen wird Zink bevorzugt.

Infolge der verschiedenen elektrostatischen Aufladung der Komponenten im Polymergemisch werden diese während des elektrostatischen Auftragens mit verschiedener Kraft vom elektrisch leitenden Beschichtungsgegenstand angezogen, wodurch die Komponente aus dem Polymergemisch mit der größten elektrostatischen Ladung am ersten beim leitenden Gegenstand arriviert.

Durch die kontinuierliche Beschichtung werden wahrscheinlich nach Ablagerung der am stärksten aufgeladenen Teilchen nach einer bestimmten Zeit ankommende Teilchen gleicher Ladung abgeschlossen und die weniger stark aufgeladenen Teilchen können sich dann ablagern, so dass keine Vermischungsphase im oberen Filmteil erfolgen kann. In dieser Weise bildet sich ein 2-Schichten-System. Die maximale Menge des angewendeten leitenden Metallpulvers in den Pulvergemischen ist begrenzt durch die Tatsache, dass während des elektrostatischen Auftrages Kurzschlüsse in der elektrostatischen Auftragsvorrichtung auftreten. In der zitierten DOS wird deshalb auch erwähnt, dass die Zinkstaub-

konzentration im Pulvergemisch vorzugsweise um 5 Gewichtsprozent beträgt, aber bei einem einmaligen Auftrag auf Platten u. s. Substrate wohl bis 20 Gew. Prozent oder sogar bis 30 Gewichtsprozent steigen kann. Der Prozentsatz von 30 Gew. Prozent leitender Metalle im Pulvergemisch bildet offenbar die Maximumgrenze oberhalb deren man u.a. durch Kurzschlüsse in der elektrostatischen Auftragsvorrichtung keine praktischen Anwendungen realisieren konnte.

Es wird in Anspruch 1 der Offenlegungsschrift erwähnt, dass in einem 2-Komponenten-Pulvergemisch eine der Komponente bis 96 Gew. Prozent des gesamten Pulvergemisches bilden kann. Diese eine Komponente ist aber eine Mischung aus mindestens einem filmbildenden nichtleitenden organischen Polymer mit mindestens einem leitenden Metall, wobei die spezifische Dichte des Metalls mindestens 3 mal so groß ist wie die des Polymers, so dass der Metallgehalt des endgültigen Gemisches niemals 96 Gew. Prozent betragen kann.

Die Anwendung von 96 Gew. Prozent Metall in einem 2-Komponenten-Pulvergemisch beim elektrostatischen Auftragen dieses Gemisches, würde auch zu Kurzschluss führen. Überdies ist die Anwendung von über 7,5 - 20 Gew. Prozent leitendem Metall in einem 2-Komponenten-Gemisch das elektrostatisch aufgetragen wird, nicht auf wiederholbare Weise offenbart worden. Elektrolytisch verzinkte Gegenstände geben, abhängig von der Rauhtiefe der Bleche bei einer Schichtdicke von etwa 2 - 5 micron der Zinkschicht nur einen temporären Korrosionsschutz. Für ausenbeständige feuerverzinkte Gegenstände ist jedoch eine Zinkschicht mit einer Dicke oberhalb 25 micron nötig. Wenn die Zinkschicht nun zusätzlich noch mit einer Beschichtung überzogen ist, so wird auch ein guter mechanischer Schutz und damit im allgemeinen ein guter Korrosionsschutz gewährleistet.

Wenn aber die Stärke der Zinkschicht ungenügend ist, so kann auch eine zusätzliche Beschichtung nicht helfen, um einen guten, genügend langen Korrosionsschutz zu geben. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Gegenstände stark der mechanischen Beschädigung ausgesetzt sind.

In den Beispielen 3 und 7 der DOS 2 200 747 ist die Gesamtstärke der Beschichtung 50,8 micron und im Beispiel 8 137 micron. Die Zinkschichten haben aber eine Dicke von bzw. 5 - 10 micron. Zinkstaubsschichten mit dieser Stärke sind aber wenig oder überhaupt nicht imstande einen genügenden bleibenden aktiven Korrosionsschutz zu verleihen.

Über den Minimumanteil von Zinkstaub in Anstrichmitteln wurde bereits ein- gangs über Erfahrungen mit Zinkstaub im aktiven Korrosionsschutz hingewiesen, der nach heutigen Erkenntnissen zwischen 92 und 95 Gew. Prozent Zn liegt.

Aus dem besprochenen Stand der Technik geht eindeutig hervor, dass in der Praxis immer ein starkes Bedürfnis besteht nach pulverförmigen Beschichtungszusammensetzungen mit einem hohen Gehalt an einem leitenden Metall, welche ohne Kurzschlüsse in den Auftragsvorrichtungen zu verursachen, mittels eines elektrostatischen Auftragsverfahrens auf leitende Substrate aufgetragen werden können, um diesen Substraten einen hohen bleibenden aktiven Korrosionsschutz zu verleihen.

Insbesondere pigmentierte pulverförmige Beschichtungszusammensetzungen mit einem hohen % - Satz Zink, welche beim elektrostatischen Auftrag auf leitende Substrate durch das anwesende Zink einen aktiven Korrosionsschutz verleihen, ohne bei diesem Auftragen Kurzschlüsse zu verursachen, sind noch immer erwünscht.

In dem belgischen Patent 835 237 wird auf eine Beschichtungszusammensetzung eingegangen, die einen kathodischen Korrosionsschutz ergibt. Es handelt sich hier um eine pigmentierte pulverförmige Beschichtungszusammensetzung mit einem hohen Gehalt Zink, welche beim elektrostatischen Auftragen auf die leitenden Substrate durch das anwesende Zink einen kathodischen Korrosionsschutz verleiht ohne bei diesem Auftragen Kurzschlüsse zu verursachen.

130048/0126

- 7- 8.

Es wurde dort gefunden, dass wenn die Metallteilchen mindestens teilweise vom Bindemittel umhüllt sind, dies nicht, wie allgemein angenommen wurde, zu einer elektrischen Isolierung der Metallteilchen führt. Jedenfalls hat sich gezeigt, dass der bis jetzt angenommene isolierende Effekt nicht derart ist, dass die Differenz zwischen den Ladungen der Metallteilchen und der Bindemittelteilchen praktisch auf Null reduziert wird; im Gegenteil, obwohl die Teilchen jedenfalls mindestens teilweise vom Bindemittel umhüllt sind, bleibt die Ladungsdifferenz zwischen den verschiedenen Teilchen offenbar genügend groß, um beim elektrostatischen Auftragen doch noch eine schichtweise Absetzung auf das leitende Substrat zu gewährleisten.

In dieser Weise werden deshalb pulverförmige Beschichtungszusammensetzungen hergestellt, welche ohne Kürzschlüsse in den Auftragsvorrichtungen zu verursachen, mittels eines elektrostatischen Beschichtungsverfahrens aufgetragen werden können und aus denen sich durch ihren hohen Metallgehalt beim elektrostatischen Auftragen auf das leitende Substrat das Metall, gesammelt in einer Schicht, unmittelbar grenzend an das leitende Substrat, absetzt, un- geachtet der Tatsache, dass die Metallteilchen mindestens teilweise von Bindemittel umhüllt sind und in dieser Weise den leitenden Substraten kathodischen Korrosionsschutz verleihen.

Das erwähnte belgische Patent 835 237 bezieht sich auf pulverförmige metallhaltige Beschichtungszusammensetzungen, welche mittels eines elektrostatischen Beschichtungsverfahrens auf leitende Substrate aufgetragen werden können zur Verleihung von kathodischem Korrosionsschutz und aus denen sich beim elektrostatischen Auftragen nahezu all das Metall angesammelt in einer Schicht unmittelbar grenzend an das elektrisch leitende Substrat absetzt, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein pulverförmiges Gemisch umfassen von 30 - 35 Gew. Prozent, vorzugsweise 50 - 80 Gew. Prozent von mindestens einem Metall und mindestens einem thermoplastischen Bindemittel und/oder mindestens einem hitzhärtbaren Bindemittel, in welchem Gemische die Metallteilchen mindestens teilweise von Bindemittel umhüllt sind.

Es wurde nun gefunden, dass die Konzentration an Zinkstaub in der DOS 2 200 747 für einen aktiven Korrosionsschutz nicht ausreichend sind, ebenfalls nicht die Menge an Zinkstaub im belgischen Patent 837 237, wenn mit vorzugsweise zwischen 50 und 80 Gew. Prozent Zn gearbeitet wird. Sollte eine Beschichtungszusammensetzung erfolgen, wo der Anteil über 90 Gew. Pro- zent Zn beträgt, ist es nicht möglich über einen z.B. Buss-Ko-Kneter zu extrudieren. Unter wirtschaftlichen Voraussetzungen mit den derzeitig auf dem Markt befindlichen Bindemitteln und Knetern Zinkstaubpulverbeschich- tungsmaterialien herzustellen.

In vorliegender Erfindung wurde festgestellt, dass wenn eine "feste"-Pulvermischung hergestellt wurde, man zu Filmegenschaften gelangt, die einen aktiven Korrosionsschutz aufweisen.

Eine "feste" Pulvermischung bedeutet, dass das Pulvergemisch aus mindestens einer extrudierten Beschichtungszusammensetzung und mindestens aus einem aktiven Korrosionsschutzpigment besteht, welche mittels Mischen zu einer "festen" - Pulvermischung hergestellt wurde. Die extrudierte Beschichtungszusammensetzung kann bis zu 90 Gew. Prozent Zn enthalten. Diese "feste"-Pulvermischung wird dann elektrostatisch aufgetragen.

Unter "einem elektrostatischen Beschichtungsverfahren" wird ein Verfahren verstanden, wobei zur Beschichtung von elektrisch leitenden Substraten zwischen den Pulverteilchen der pulverförmigen Beschichtungszusammensetzung und dem zu beschichtenden elektrisch leitenden Gegenstand ein Unterschied in elektrischer Ladung angebracht wird, wodurch die Pulverteilchen nach dem Gegenstand wandern und sich dort absetzen, wie z.B. beim elektrostatischen Pulversprühen und dem elektrostatischen Wirbelbettverfahren.

Unter "elektrisch leitendem Substrat" wird der Beschichtungsgegenstand ver-

- 8 - 9.

standen, der völlig oder teilweise aus einem elektrisch leitenden Material, wie z.B. Metall oder einem nicht leitenden Material, das völlig oder teilweise mit einer leitenden Schicht versehen ist, besteht.

Unter "Pulverlackfilmen mit aktiven Korrosionsschutzeigenschaften" wird der Schutz gegen den ungewöhnlichen Angriff eines Metalls verstanden, verursacht durch eine chemische oder elektrochemische Reaktion mit dem umgebenen Medium durch Auftragen einer Beschichtung mit einem relativ großen Übermaß an einem anderen Metall mit einem negativeren Normal-Elektroden-Potential als das zu schützende Metall, z.B. eine zinkreiche Beschichtung, welche anodisch hinsichtlich Eisen ist und/oder mit Korrosionsschutzpigmenten, die einen inhibierenden Einfluß besitzen und/oder sich bei einem Korrosionsvorgang antikorrosiv an dieser Umwälzung beteiligen, wie z.B. Zinktetroxychromat, Bleimennige Zinkphosphat, Strontiumchromat.

In dem meist vorkommenden Fall, nämlich in dem Fall, dass der Beschichtungsgegenstand völlig oder teilweise aus Eisen besteht, ist das in der Beschichtungszusammensetzung verwendete Metall Zink. In anderen Fällen können aber ebenfalls andere Eisen- oder Nicht-Eisenmetalle und ihre Legierungen wie z.B. Cadmium, Kupfer, Zinn und Edelstahle angewendet werden. Auch können Gemische von Metallen verwendet werden.

In den pulverförmigen, mit aktiven korrosionsschutzhaltigen Beschichtungszusammensetzungen gemäß der Erfindung, können ein oder mehrere thermoplastische Bindemittel verwendet werden, wie z.B. Homo- und Copolymeren von Olefinen wie Äthen, Propen und Buten-1; Homo- und Copolymeren von Acrylsäure und Methacrylsäure und von deren Estern und/oder Amiden; Polyamide; Homo- und Copolymeren von Vinylverbindungen wie z.B. Vinylchlorid und Vinylidenchlorid und Vinylacetat und Celluloseester. Auch können ein oder mehrere hitzehärtbare Bindemittel verwendet werden. Unter hitzehärtbaren Bindemitteln werden verstanden polymerisierbare und/oder kondensierbare Harze oder niedrigpolymere Verbindungen, welche unter Einfluß von Wärme, Strahlung und/oder Katalysatoren polymerisiert und/oder kondensiert werden. Beispiele von dergleichen hitzehärtbaren Bindemitteln sind die sog. Ein- oder Mehrkomponenten-Systeme wie Epoxidharze, gesättigte und ungesättigte Polyesterharze, Acrylate und Methacrylate, Polyurethane (erhalten unter Anwendung von blockierten oder nicht blockierten Polyisocyanaten, wie z.B. ϵ -Caprolactam-blockiertes Isophorondiisocyanat oder 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyklohexyllisocyanat. Auch können Gemische von ein oder mehreren thermoplastischen und einem oder mehreren hitzehärtenden Bindemittel verwendet werden.

Vorzugsweise werden in den pulverförmigen mit aktiven korrosionsschutzhaltigen Beschichtungszusammensetzungen gem. der Erfindung hitzehärtende Bindemittel verwendet und von diesen insbesondere Epoxidharz und Polyester. Bei den Polyesteren können z.B. Epoxidharze, Melaminharze und Polyisocyanate als Härter verwendet werden.

Die pulverförmigen, mit aktiven korrosionsschutzhaltigen Beschichtungszusammensetzungen versehene Materialien können auch die üblichen Hilfsmittel enthalten wie z.B. organische und anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Eisenoxid, Zinkchromat, Farbstoffe wie Azofarbstoffe und Phthalocyaninfarbstoffe, Füllmittel wie Siliziumdioxid Silikate, Bariumsulfat, flammhemmende Mittel, Stabilisatoren, Katalysatoren, Verlaufsmittel und Dispergierhilfsmittel.

Die Teilchengröße des Bindemittels beträgt von etwa 10 bis 150 micron, vorzugsweise 20-120 micron, während das Metall in der Beschichtungszusammensetzung vorzugsweise die selbe Teilchengröße besitzt wie das Bindemittel.

- 9 - 10.

Vorzugsweise ist auch die Teilchengrößeverteilung von Bindemittel und Metall gleich oder nahezu gleich. Bei Anwendung von Pigmenten liegt die Teilchengröße der Pigmente unterhalb 20 micron. Die pulverförmigen Beschichtungs-zusammensetzungen, vorzugsweise hergestellt durch Mischung des Bindemittels und des aktiven Korrosionsschutzes in der Schmelze des Bindemittels und durch nachträgliche Einmischung eines Teils des aktiven Korrosionsschutzpigmentes in das hergestellte Extrudat oder des pulverförmigen Produktes.

Bei dem Schmelzverfahren werden das schmelzbare Bindemittel und das pulverförmige aktive Korrosionsschutzpigment evtl. mit den gewünschten Additiven intensiv gemischt bei einer Temperatur, wobei das Bindemittel meistens teilweise oder vorzugsweise völlig geschmolzen ist. Dieses intensive Mischen wird vorzugsweise in einem Extruder durchgeführt. Die erhaltene geschlossene Masse wird gekühlt und darauf durch Brechen und Mahlen evtl. kombiniert mit Sichten zu der gewünschten Teilchengröße verkleinert. Während des Zerkleinerungsvorganges gibt man in der Größenordnung von etwa 0,5 % bis 30 % aktives Korrosionsschutzpigment, vorzugsweise Zink hinzu. Auch können die pulverförmigen, mit aktiven korrosionsschutzhaltigen Beschichtungszusammensetzungen so hergestellt werden, in dem man Lösungen, Dispersionen, Emulsionen oder Suspensionen der gewünschten Zusammensetzung bereitet, welche darauf gesprühgetrocknet oder in einer Vakuumextrudervorrichtung verarbeitet und schliesslich nach Kühlen auf die gewünschte Teilchengröße gebracht werden unter Hinzufügung der entsprechenden Menge aktiven Korrosionsschutzpigmentes.

Diese erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungsmaterialien werden mittels eines elektrostatischen Pulversprüh- oder elektrostatischen Wirbelbettverfahrens auf das leitende Substrat aufgetragen.

Beim elektrostatischen Pulversprühen wird bei der Pistole eine Spannung von etwa 20 - 90 kV bei einem Luftdruck von etwa 0,5 - 3,5 bar angelegt. Der mit Pulver beschichtete Gegenstand kann, abhängig vom verwendeten Typus des Bindemittels nun einer derartigen Behandlung unterworfen werden, dass das Pulver auf dem Gegenstand schmilzt und aushärtet. Im allgemeinen wird dazu eine Erhitzung während einiger Zeit genügen. Es ist bekannt, dass thermoplastische Bindemittel hierzu eine andere Temperatur benötigen als hitzehärtbare Bindemittel. Für die letztgenannte Kategorie genügt für das Schmelzen und Aushärten eine Erhitzung auf eine Temperatur zwischen etwa 120°C und 250°C während einer Periode bis zu einer Stunde. Eine andere Weise von Schmelzen und Aushärten besteht aus einer Bestrahlung mit kurzwelligem Licht des Pulver bedeckten leitenden Substrats.

Die Erfindung wird jetzt anhand der folgenden nicht beschränkenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

11,3 Gew. Teile Oxyester P 1137 (Hersteller Chem.Werke Hüls AG, Marl)
6,0 Gew. Teile Addukt B 1065 (Isophorondiisocyanataddukt, Hersteller Chem.Werke Hüls AG. Marl)

0,5 Gew. Teile Modaflow (Polyacrylat, Hersteller : Monsanto USA)
82,2 Gew. Teile Zinkstaub 620 superfine (Hersteller: Zincoll, Aachen)

100 Gew. Teile

In einem Mischer werden nun die vorgenannten Materialien in den Mengenangaben innig gemischt. Dann wird dieses Gemisch extrudiert z.B. in einem Buss-Ko-Kneter (Wellentemperatur etwa 60°C, erste Zone etwa 60°C, zweite Zone etwa 80 - 90°C, Produkttemperatur etwa 100-120°C, Verweilzeit im

130048/0126

- 10 - 11.

Extruder etwa 60-90 Sekunden) Das erhaltene Extrudat wurde dann nach dem Abkühlen mit z.B. einer Pallmann-Mühle zu einem Kornspektrum von 10-150 micron (mit einem Mittelwert von etwa 50-60 micron) feingemahlen. Nach dem Vermahlen wurden

90,0 Gew. Teile obigen Extrudates

mit

10,0 Gew. Teile Zinkstaubpulver

eine Stunde auf der Kugelmühle zu einer "festen" Mischung vermahlen. Diese erhaltene pulverförmige Beschichtungszusammensetzung wurde mittels einer elektrostatischen Pulversprühpistole bei Raumtemperatur von 20-90 kV elektrostatisch auf entfettete Stahlplatten besprüht und zwar in einer der -artigen Menge, dass bei anschliessendem Erhitzen auf 180°C während 12 Min. eine Gesamtschichtdicke von etwa 30-60 micron erhalten wurde. Es wird ein gegen Korrosion schützender aktiver Film erhalten. Der Film ist elektrisch leitend, so dass hierauf auch elektrophoretisch zusätzlich Farbfärbungen abgeschieden werden können. Das Verarbeitungsverfahren kann auch so gestaltet werden, dass die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung nach dem elektrostatischen Auftragen mit einem weiteren farbigen Pulverlack zwecks farblicher Gestaltung überbeschichtet wird (trocken in trocken) und dann die zwei Schichten in einem Arbeitsgang thermisch-chemisch vernetzt wird. Es entsteht dabei eine nicht mehr zu trennende homogene Filmschicht. Auch besteht die Möglichkeit die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung thermisch vorzuvernetzen (u.a. ca. 5 Min. bei 140°C) und darauf die farbige Pulverlackschicht zu applizieren. Die endgültige thermische Vernetzung erfolgt dann ebenfalls in einem Arbeitsgang. Auch nach diesem Verarbeitungsverfahren erhält man nicht mehr zu trennende Filmschichten.

Beispiel 2

7,0 Gew. Teile Crylcoat 301 (festes ölfreies Polyesterharz ;
Hersteller UCB, SA, Belgien)

7,0 Gew. Teile Araldit G 7004 (festes Epoxidharz ; Lieferant
Ciba AG, Basel)

0,5 Gew. Teile Modaflow (Polyacrylat; Hersteller Monsanto, USA)

85,5 Gew. Teile Zinkstaub 620 superfein (Hersteller: Zincoll, Aachen)

100 Gew. Teile

Die Herstellung des Extrudates erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.
Nach der Herstellung des Extrudates wurden .

86 Gew. Teile des Extrudates

mit

10 Gew. Teile Zinkstaubpulver

10 Stunden auf der Kugelmühle zu einer festen Mischung vermahlen. Danach erfolgt unter Umständen eine Absiebung auf die gewünschte Korngröße und danach werden

4 Gew. Teile Aluminiumpulver (Alum.Pulver PC 20;
Hersteller: Eckart Werke
Nürnberg)

in einem Mischer zur einer homogenen Mischung zugemischt.

130048/0126

3018765

- 12 -

Die Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben.
Man erhält einen Film mit aktiven Korrosionsschutzeigenschaften und eine
optisch geschlossene Aluminiumoberfläche.

Beispiel 3

14,0 Gew. Teile Crylcoat 320 (carboxylhaltiger Polyester; Hersteller : UCB
Chemie, SA., Belgien)
1,0 Gew. Teile Araldit PT 810 (Triglycidylisocyanurat; Hersteller : Ciba AG,
Basel)
0,5 Gew. Teile Modaflow (Polyacrylat; Hersteller : Monsanto , USA)
84,5 Gew. Teile Zinkstaub 620 superfine (Zincoli, Aachen)

100

Die Herstellung des Extrudates und des Mahlguts erfolgt wie in Beispiel 1
beschrieben. Nach der Herstellung des Mahlguts werden

84 Gew. Teile Mahlgut
mit 4 Gew. Teile Plexigum (Polymethacrylsäureester und Ihre
Mischpolymerisate in fester Form;
Röhm und Haas, Darmstadt)
3 Gew. Teile Aluminiumpulver (Alum.Pulver PC 20; Eckart
Werke, Nürnberg)
9 Gew. Teile Zinkstaub 620 superfine (Zincoli, Aachen)

100

in einer Kugelmühle zu einer "festen" Mischung eine Stunde vermahlen.
Die elektrostatische Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.
Man erhält einen Film mit aktiven Korrosionsschutzeigenschaften, einer
optisch geschlossenen Aluminiumoberfläche und nach den Gesetzen der Galvano-
Pulvertechnik eine darüber entstehende farblose geschlossene Filmablagerung,
die das darunterliegende Aluminiumpigment vor Korrosion schützt und dem Film
eine erhöhte Porendichtigkeit verleiht und dadurch den gesamten Korrosions-
schutz erhöht.

[First Hit](#)

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)



L25: Entry 98 of 117

File: DWPI

Nov 26, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1981-89369D

DERWENT-WEEK: 198149

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

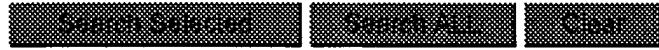
TITLE: Corrosion-protective powdered lacquer film deposition - from mixt. of zinc dust-contg. comminuted extrudate and added zinc dust

INVENTOR: WEIGEL, K

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
PULVER-LACK WEIGEL	PULVN

PRIORITY-DATA: 1980DE-3018765 (May 16, 1980)



PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input checked="" type="checkbox"/> <u>DE 3018765 A</u>	November 26, 1981		013	

INT-CL (IPC): C09D 5/40

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3018765A

BASIC-ABSTRACT:

Powdered coating compsns. applied electrostatically on electrically conductive articles contain, by wt. 60-90 wt.% Zn dust extruded with the thermosetting binder-contg. compsn. and at least 2-25% Zn dust admixed to the ground extrudate. The compsns. can contain mixts. of different thermosetting binders. Thermoplastics can also be added. The compsns. can contain standard additives, e.g. pigments, partic. 0.1-8% Al powder. Binder particle size may be 10-150 mu. Pigment particle size is below 20 mu. Active corrosion-protective film properties are achieved.

TITLE-TERMS: CORROSION PROTECT POWDER LACQUER FILM DEPOSIT MIXTURE ZINC DUST CONTAIN COMMUNUTE EXTRUDE ADD ZINC DUST

DERWENT-CLASS: A82 G02 M14

CPI-CODES: G02-A05E; M14-K;

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)